

PCT/JP 2004/019458

17.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年12月22日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-425240  
[ST. 10/C]: [JP2003-425240]

出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

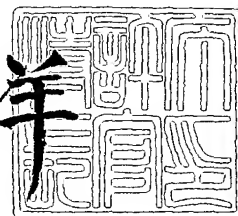
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川

洋



出証番号 出証特2004-311210

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1034651  
【提出日】 平成15年12月22日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内  
    【氏名】 桜井 哲朗  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002004  
    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100102990  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小林 良博  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 209382  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200971

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基板上に複数の III 族窒化物半導体層を有する III 族窒化物半導体素子において、基板と接する第 1 層がシリコンドープの  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなることを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

## 【請求項 2】

第 1 層のシリコン濃度が  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項 1 に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【請求項 3】

基板上に複数の III 族窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子において、基板と接する第 1 層が  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなり、該第 1 層とその上の第 2 層との界面の凹凸の最大高低差が 10 nm 以上該第 1 層の膜厚の 99% 以下であることを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

## 【請求項 4】

第 1 層は柱状結晶が集合した構造であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【請求項 5】

柱状結晶の幅が 10～100 nm であることを特徴とする請求項 4 に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【請求項 6】

第 1 層の厚みが 20 nm～200 nm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【請求項 7】

基板上に III 族窒化物半導体単結晶の n 型層、発光層および p 型層をこの順序で有し、n 型層および p 型層に負極および正極がそれぞれ設けられた発光素子において、基板に接してシリコンドープの  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる層が存在することを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 8】

該シリコンドープの  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる層は柱状結晶が集合した構造であることを特徴とする請求項 7 に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 9】

基板表面にシリコンを含有する III 族金属の微粒子を含む層を堆積させる第一工程、窒素源を含む雰囲気中で該微粒子を窒化する第二工程および窒化された該微粒子上に III 族窒化物半導体単結晶を成長させる第三工程を含む III 族窒化物半導体素子の製造方法。

## 【請求項 10】

第一工程と第二工程との間に水素ガスおよび／または窒素ガス雰囲気中で加熱するアニール工程をさらに有する請求項 9 に記載の III 族窒化物半導体素子の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体素子およびそれを用いた発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は発光ダイオード、レーザーダイオードおよび電子デバイス等に利用される結晶性の良好な I I I 族窒化物半導体素子に関する。

【背景技術】

【0002】

I I I 族窒化物半導体は直接遷移型バンドギャップ構造を持ち、そのギャップエネルギーは可視光から紫外光領域に相当する。この性質を利用して、現在では青・青緑色の L E D、紫外 L E D および蛍光物質と組みあせた白色 L E D などの発光用の素子に実用化されている。

【0003】

窒化物単結晶はそれ自体では独立して成長させることは困難とされている。これは構成物質の窒素の乖離圧が高く、引き上げ成長法などでは窒素を固定しておくことができないためというのがその理由である。

【0004】

そのため、I I I 族窒化物半導体の製造は、一般に有機金属気相法 (MOCVD 法) が採用されている。この方法は反応空間内に、加熱可能な冶具上に単結晶基板をセットして、その基板表面へ原料ガスを供給して、基板上に窒化物半導体単結晶のエピタキシャル膜を成長させる手法である。この時の単結晶基板としては、サファイアおよび炭化珪素 (S i C) 等が用いられる。しかし、これら単結晶基板上に窒化物半導体単結晶を直接成長させても、基板結晶と窒化物単結晶の結晶格子ミスマッチが存在するため、これに起因した結晶欠陥が窒化物単結晶層内に多数発生してしまい、結晶性が良好なエピタキシャル膜を得ることはできない。そのため、良好なエピタキシャル膜を得るために、基板とエピタキシャル膜の間に、結晶欠陥の発生を抑える機能をもたせた緩衝層に相当するものを成長させる方法がいくつか提案されている。

【0005】

代表的なものとして、400～600℃の温度で基板上に有機金属原料と窒素源を同時に供給して低温バッファ層と呼ばれる層を堆積させ、その後温度を上昇させて低温バッファ層の結晶化と呼ばれる熱処理を行ない、しかる後に目的とする I I I 族窒化物半導体単結晶をエピタキシャル成長させる方法がある (特許文献 1 参照)。また、基板表面に I I I 族金属の微粒子を堆積させる第一工程、窒素源を含む雰囲気中で該微粒子を窒化する第二工程および窒化された該微粒子上に目的とする I I I 族窒化物半導体単結晶を成長させる第三工程を具備する方法も知られている (特許文献 2 参照)。

【0006】

これらの方法の出現により、結晶性のある程度良好な I I I 族窒化物半導体単結晶が得られるようになった。しかし、半導体素子の一層の性能向上を目指して、さらに結晶性の良好な I I I 族窒化物半導体結晶が求められている。

【0007】

例えば、半導体発光素子にとって、発光波長、定格電流下での順方向電圧ならびに発光強度、および素子としての信頼性が重要である。信頼性を判断するひとつの指標として、順方向に電流を流したときではなく、逆方向に通電したときに電流が流れるかどうかという点、すなわち、逆方向に電流が流れ出す閾値の電圧がどれくらい高いかという点が重要になる。この閾値での電圧を逆耐圧電圧という。近年、この逆耐圧電圧のより大きい素子が望まれるようになり、そのためにも結晶性のさらなる向上が求められている。

【0008】

【特許文献 1】 特開平 2-229476 号公報

【特許文献 2】 国際公開第 02/17369 パンフレット

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、結晶性が改良され、良好な性能を有する III 族窒化物半導体素子を提供することである。また、本発明の目的は、逆方向に電流が流れ出す閾値の電圧、即ち逆耐圧電圧が大きい III 族窒化物半導体発光素子を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は以下の発明を提供する。

(1) 基板上に複数の III 族窒化物半導体層を有する III 族窒化物半導体素子において、基板と接する第 1 層がシリコンドープの  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなることを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

## 【0011】

(2) 第 1 層のシリコン濃度が  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする上記 (1) 項に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【0012】

(3) 基板上に複数の III 族窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子において、基板と接する第 1 層が  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなり、該第 1 層とその上の第 2 層との界面の凹凸の高低差が 10 nm 以上該第 1 層の膜厚の 99% 以下であることを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

## 【0013】

(4) 第 1 層は柱状結晶が集合した構造であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) 項のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【0014】

(5) 柱状結晶の幅が 10 ~ 100 nm であることを特徴とする上記 (4) 項に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【0015】

(6) 第 1 層の厚みが 20 nm ~ 200 nm であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) 項のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体素子。

## 【0016】

(7) 基板上に III 族窒化物半導体単結晶の n 型層、発光層および p 型層をこの順序で有し、n 型層および p 型層に負極および正極がそれぞれ設けられた発光素子において、基板に接してシリコンドープの  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる層が存在することを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子。

## 【0017】

(8) 該シリコンドープの  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる層は柱状結晶が集合した構造であることを特徴とする上記 (7) 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【0018】

(9) 基板表面にシリコンを含有する III 族金属の微粒子を含む層を堆積させる第一工程、窒素源を含む雰囲気中で該微粒子を窒化する第二工程および窒化された該微粒子上に III 族窒化物半導体単結晶を成長させる第三工程を含む III 族窒化物半導体素子の製造方法。

## 【0019】

(10) 第一工程と第二工程との間に水素ガスおよび/または窒素ガス雰囲気中で加熱するアニール工程をさらに有する上記 (9) 項に記載の III 族窒化物半導体素子の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明によれば、III 族窒化物半導体の結晶性が改良され、逆方向に電流が流れ出す閾値の電圧、即ち逆耐圧電圧が大きい III 族窒化物半導体発光素子が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

本発明において提供する III 族窒化物半導体素子は、基板上に複数の III 族窒化物半導体層が積層されており、基板に接する  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる第 1 層に Si がドーピングされていることを特徴としている。第 1 層は Al および / または Ga と N からなる化合物であるが、その組成は、その上に成長させる第 2 層以降の III 族窒化物半導体単結晶に応じて適宜選択すればよく、Ga を含まない AlN のみ、あるいは Al を含まない GaN のみであってもよい。

## 【0022】

この第 1 層は柱状結晶が集合した構造をしていることが好ましい。ここでいう柱状結晶とは隣接する結晶粒との間に結晶粒界を形成して隔てられており、自身は縦断面形状として、柱状になっている結晶をいう。

## 【0023】

図 1 は、実施例 1 の発光素子の断面顕微鏡写真であり、図 2 は図 1 を模式化した図である。1 は基板、2 は第 1 層、3 は第 1 層の上に成長させたアンドープ GaN 単結晶からなる第 2 層である。これらの図は第 1 層が柱状結晶の集合体であることを示している。21、22 および 23 は各柱状結晶である。

## 【0024】

第 1 層 2 の上に成長させたアンドープ GaN 単結晶からなる第 2 層 3 は、第 1 層の構成単位である柱状結晶のいくつかを選択する形で、そこを成長起点としてエピタキシャル成長している。成長起点として選択されるかどうかは、第 1 層の表面形状の違い、つまり隣接する柱状結晶の高さの違いに依存する。

## 【0025】

ここでいう柱状結晶の高さとは次のことをいう。電子顕微鏡で観察した第 1 層を構成する個々の柱状結晶の、基板 1 の上面 A から第 1 層と第 2 層との界面 B までの距離をその柱状結晶の高さ  $h$  として定義する（図 1 および図 2 参照）。高さ  $h$  の絶対値としては、観察した電子顕微鏡観察の観察時の倍率を元にして算出した柱状結晶の高さを用いる。そして、任意の個所において倍率 50000 倍で 10 cm に互って観察した写真内で確認できる柱状結晶の最大高さと最小高さの差をその試料の第 1 層の表面の最大高低差、即ち、第 1 層と第 2 層との界面の凹凸の最大高低差と定義する。

## 【0026】

第 1 層上の窒化物半導体単結晶が良質な結晶であるかどうかは、その成長条件に依るところもあるが、成長が始まる第 1 層の表面形状は、その上に成長する窒化物半導体層の結晶状態を左右する重要な要素となりうる。

## 【0027】

本発明者は、第 1 層の表面の最大高低差は 10 nm 以上第 1 層の膜厚の 99% 以下が好ましく、10 nm 以上第 1 層の膜厚の 90% 以下であると更に好ましいことを見出した。この範囲がエピタキシャル成長に適しており、その上に成長する窒化物半導体単結晶が良質な結晶になる。この最大高低差が 10 nm より小さいと、成長起点の選択性が広がって好ましくない。逆にあまり大きすぎると、鏡面の表面を持った窒化物半導体単結晶が得られなくなるので、60 nm 以下が好ましく、更に好ましくは 40 nm 以下である。

## 【0028】

また、柱状結晶の幅（図 2 参照）が狭い場合はエピタキシャル成長に対して、成長起点を多数提供することになり、その結果、成長の方位が必ずしも合致しない、ランダムな成長につながる可能性がある。したがって、柱状結晶の幅は 10 nm 以上であることが好ましい。また、あまり広すぎると結晶の成長起点として作用しなくなるので、100 nm 以下が好ましい。さらに好ましくは 20 ~ 60 nm であり、特に好ましくは 20 ~ 40 nm である。

## 【0029】

本発明者は第 1 層にシリコンをドーピングするとその表面の最大高低差が 10 nm 以上にな

ることを見出した。シリコンをドーピングしないと、第1層の表面の最大高低差は10 nmより小さくなり、その上に成長させる窒化物半導体の結晶性はドーピングした場合に比べ劣る。シリコンドーピング量は、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup>が好ましく、さらに好ましくは $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18}$  原子/cm<sup>3</sup>であり、特に好ましくは $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$  原子/cm<sup>3</sup>である。 $1 \times 10^{16}$  原子/cm<sup>3</sup>以下ではドーピングの効果が顕著ではなく、 $1 \times 10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup>以上では柱状結晶を保持できなくなり、好ましくない。

#### 【0030】

第1層の膜厚は重要なパラメータである。第1層と第2層との界面は凹凸があり、第1層の膜厚は部分的に変化しているが、本発明では一番厚い部分の厚さを第1層の膜厚と定義する。膜厚としては20 nm以上あることが好ましい。さらに好ましくは40 nm以上である。20 nmより薄いと第1層表面の高低差を確保することが困難である。膜厚の上限は必ずしも限定するものではないが、200 nm以上にしてもその上の窒化物半導体結晶のエピタキシャル成長の膜厚依存は顕著ではない。逆に、必要以上の膜厚にすることは、成長に係わる時間を長くするだけであり、望ましいことではない。好ましくは100 nm以下の膜厚であるとよい。

#### 【0031】

第1層の上に成長させる第2層以降のIII族窒化物半導体層は、目的とする半導体素子に応じて任意の組成および構造のIII族窒化物半導体層が適宜選択される。例えば半導体素子が発光素子の場合、第1層の上にn型層、発光層およびp型層が順次積層される。

#### 【0032】

これらのIII族窒化物半導体層の形成方法は特に限定されず、MOCVD（有機金属化学気相成長法）、HVPE（ハイドライド気相成長法）およびMBE（分子線エピタキシー法）等III族窒化物半導体を成長させることが知られている全ての方法を適用できる。好ましい形成方法としては、膜厚制御性、量産性の観点からMOCVD法である。

#### 【0033】

MOCVD法では、キャリアガスとして水素（H<sub>2</sub>）または窒素（N<sub>2</sub>）を用いる。これらのガスは酸素、水分などを除去する精製装置を通じて反応容器内に送り込まれる。またバルブの切り替えとマスフローコントローラーの調整で、キャリアガスの構成成分を窒素100%の状態から水素100%の状態まで遅滞なく可変が可能である。窒素と水素の混合ガスもキャリアガスとして供給でき、その組成比も任意に選択できる。

#### 【0034】

III族金属原料としては、トリメチルガリウム（TMGa）、トリエチルガリウム（TEGa）、トリメチルアルミニウム（TMA1）、トリエチルアルミニウム（TEAl）、トリメチルインジウム（TMIn）、トリエチルインジウム（TEIn）等の有機金属を各層の組成に応じて選択して使用する。これらの有機金属は金属円筒形容器に封入され、かつ一定温度に保つことができる恒温層内に置かれた状態にあり、反応容器内へのIII族金属原料の供給は次のようにして行う。

#### 【0035】

同金属容器内に導入された金属配管を通じて、キャリアガスを送りこむと、送り込まれたキャリアガスは容器内にて原料をバブリングするので、原料の蒸気を含んだガスとなる。有機金属原料含有キャリアガスの反応容器内への供給はマスフローコントローラーの制御のもと、開閉操作可能な自動バルブを通じて行う。ここでいうマスフローコントローラーとは、使用原料を必要量に応じて反応容器内に供給することが可能な装置をいうが、本発明で使用する原料・キャリアガスの供給はこの装置を通じて行うことができる。

#### 【0036】

窒素源としてはアンモニア（NH<sub>3</sub>）またはヒドラジン（N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）等を用いることが好ましい。アンモニアガスの場合、液化アンモニアボンベから気化させたアンモニアガスを使用する。マスフローコントローラーで流量を制御して所定の供給濃度に調整して、キャリアガスと同時に流通可能な金属配管から、開閉操作可能な自動バルブを通じては反容器

内に送り込む。

#### 【0037】

不純物添加用原料は n 型ドーパントとしてモノシラン ( $\text{SiH}_4$ )、ジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) またはゲルマン ( $\text{GeH}_4$ ) 等を用いることができ、p 型ドーパントとしてビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) またはビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{EtCp}_2\text{Mg}$ ) 等を用いる。モノシランを用いる場合の供給方法はアンモニアと同じ方法で、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$  は有機金属原料の場合と同じ方法で反応容器内に供給する。

#### 【0038】

反応容器内の加熱は、基板を置くカーボン製サセプター下部に置かれた誘導加熱式の RF コイルに通電し、サセプター内に誘導電流を発生させて、サセプター自身が発熱することで行なっている。温度はサセプター底面に近接させたパイロメーターにより読み取り、その値を制御信号に変換して、RF コイルへの電力供給する際のフィードバック機構に送り込んで、所定の温度になるように制御している。

#### 【0039】

第 1 層は、基板表面にシリコンを含有する III 族金属の微粒子を堆積させる第一工程および窒素源を含む雰囲気中で該微粒子を窒化する第二工程からなる方法で形成されることが好ましい。また、第一工程と第二工程との間にキャリアガス雰囲気中で加熱するアニール工程を含むことがさらに好ましい。

#### 【0040】

第一工程では、窒素源のアンモニアガスと III 族金属原料との濃度比率 (アンモニア / III 族金属比) をモル比で 1000 以下にすることが好ましい。1000 以上である場合、基板への到達前にアンモニアと金属原料の反応が顕著になってしまい、III 族金属の微粒子が基板上に形成されなくなる恐れがある。アンモニア / III 族金属比はゼロ、すなわちアンモニアガスを供給しなくてもよい。これは、第二工程で十分に窒化するからである。また、反応容器の内面側壁、天井部および基板をセットするサセプター表面等に付着している多結晶 GaN 等の窒化物堆積物が分解して供給される窒素が、堆積した III 族金属微粒子の窒化を一部担っているからである。そのため、一定した第 1 層を形成するためには常に反応容器の内面側壁、天井部および基板をセットするサセプター表面に付着している窒化物堆積物の量を一定に保持することが好ましい。このためには各回の窒化物半導体成長における最終工程を常に同じ状態で終了することが好ましい。

#### 【0041】

反応容器内に水素のみ、あるいは水素とアンモニアガスの混合ガスを流通させて加熱することがある。これをベーキングというが、目的は反応容器内の過剰な付着物を除去することにある。ベーキングの後には、窒化物堆積物が除かれているため、第 1 層を形成するためには事前に窒化物層の成長を行い、反応容器の内面側壁、天井部および基板をセットするサセプター表面に多結晶 GaN からなる窒化物を堆積しておくことが好ましい。

#### 【0042】

第一工程の温度は 950 ~ 1250 °C が好ましい。1250 °C 以上では高温であるがために、基板表面に III 族金属微粒子が形成されてもすぐに拡散する傾向にあり、層を形成することが困難になる。また、950 °C 以下では基板表面に III 族金属微粒子が過剰に堆積してしまうので好ましくない。さらに好ましくは 1000 ~ 1200 °C であり、層好ましくは 1000 ~ 1170 °C であり、特に好ましくは 1040 ~ 1120 °C である。

#### 【0043】

第二工程の温度は 1050 ~ 1250 °C が好ましい。1250 °C 以上では前工程で堆積させた III 族金属微粒子の層が基板から飛散しやすく、制御が困難となり好ましくない。1050 °C 以下では III 族金属微粒子の急速な窒化が進行してしまい、制御が困難となり好ましくない。さらに好ましくは 1100 ~ 1200 °C であり、特に好ましくは 1100 ~ 1150 °C である。

#### 【0044】



第一工程と第二工程との間にアニール工程を行なう場合は、アニール工程の温度は第一工程終了時の温度を変えずにそのまま継続する。このアニール工程によって、III族金属微粒子の集散が促進され、より好適な形状のIII族金属微粒子が形成される。

この第二工程の後に、例えばアンドープGaN層等のIII族窒化物半導体単結晶を成長させる第三工程がある。

#### 【0045】

基板には、サファイア単結晶 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; A面、C面、M面、R面)、スピネル単結晶 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、ZnO単結晶、 $\text{LiAlO}_2$ 単結晶、 $\text{LiGaO}_2$ 単結晶、MgO単結晶などの酸化物単結晶、Si単結晶、SiC単結晶、GaAs単結晶、AlN単結晶、GaN単結晶および $\text{ZrB}_2$ などのホウ化物単結晶など公知の基板材料を何ら制限なく用いることができる。好ましくはサファイア基板およびSiC基板である。基板の面方位は特に限定されないが、サファイア基板を使用する場合は望ましくはC面 ( $(0001)$  面) であるとよい。また基板表面の垂直軸方向がサファイア基板の $\langle 0001 \rangle$ 方向から特定の方向に傾いた状態であるとよい。

#### 【実施例】

##### 【0046】

以下に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこの実施例にのみ限定されるものではない。

##### 【0047】

(実施例)

図5は本実施例で作製した本発明の窒化物半導体発光素子の模式図である。1はサファイア基板であり、半導体膜は基板の面方位方向に成長させた。この基板上にSiを $5 \times 10^{18}$ 原子/ $\text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ からなる第1層2を積層した。この層の上に、アンドープのGaN単結晶膜3およびSiを $1 \times 10^{19}$ 原子/ $\text{cm}^3$ ドープすることによってn型としたGaN単結晶層4を順次積層した。SiドープGaN単結晶層の上には $\text{Ga}_{0.98}\text{In}_{0.02}\text{N}$ 層5を介して、発光層6を積層した。 $\text{Ga}_{0.98}\text{In}_{0.02}\text{N}$ 層5はSiドープGaN層4からの結晶欠陥の伝播を防ぐために、SiドープGaN層4と発光層6の間に挿入してある。

##### 【0048】

発光層6は、アンドープGaN層からなる障壁層と、GaNとInNからなる $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{N}$ 層の井戸層を組みあせたものを1単位として、この単位が数回において積層された構造とした。本実施例では5回繰り返して積層させた。それぞれの膜厚は、障壁層のGaN層が75nm、井戸層の $\text{GaInN}$ 層が25nmであり、合わせて100nmとなる。さらに、75nmの障壁層のみを最終の井戸層の上に積層した。

##### 【0049】

その上に、Mgを $3 \times 10^{19}$ 原子/ $\text{cm}^3$ および $6 \times 10^{19}$ 原子/ $\text{cm}^3$ それぞれドープしたp型の $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層7とGaN層8を積層した。9は正極でありAu、Ti、AlおよびAuがこの順序で積層された4層構造である。10は負極でありNi、Al、TiおよびAuがこの順で積層された4層構造である。

##### 【0050】

この窒化物半導体発光素子は次に述べる手順で製造した。まず、MOCVD製造装置反応容器内の中心に設置されたカーボン製サセプター上にサファイア (C面) からなる基板をセットした。基板をセットする作業の間、反応容器内には窒素ガスを流通させた状態にした。基板のセットのあと、反応容器の蓋を閉め、反応容器内に水素ガスを5分間にわたって供給し、反応容器内のガスを十分に窒素ガスから水素ガスに置換した。このあと、水素ガスを流通させた状態で、カーボン製サセプターを、その下部に置かれた誘導加熱式のRFコイルを用いて加熱し、まず最初に600℃まで6分かけて昇温、その後、600℃になった時点で昇温操作を止めて、その温度で10分間保持した。

##### 【0051】

(第1層2の形成)

10分経過後、6分かけて600℃から1040℃まで昇温した。1040℃に達した時点でTMA1、TMGaおよびSiH<sub>4</sub>を反応容器内に供給して、SiがドーピングされたAlとGaから構成されるIII族金属微粒子の堆積層を基板上に形成する第一工程を開始した。上記原料を供給しながら、1040℃から1120℃まで昇温し、1120℃に到達した時点で昇温を停止し、到達温度である1120℃に保持した。昇温時間および1120℃での保持時間は共に5分とした。第一工程の時間は1040℃から1120℃までの昇温過程および1120℃での保持時間を合わせた10分である。この間のSiH<sub>4</sub>の供給量を、TMGaとTMA1の供給濃度に対してガス組成での濃度比がモル比で、 $Si/(Ga+Al) = 10^{-4}$ となるように設定し、基板上に形成される第1層中にSiが所定の濃度でドーピングされるようにした（この設定は事前に検討しており、前述のガス組成の比率で第1層中のSiドーピング量が $5 \times 10^{18}$ 原子/cm<sup>3</sup>になることをSIMS分析による測定で確認してある）。

#### 【0052】

10分後に、TMA1、TMGaおよびSiH<sub>4</sub>の供給を停止して、温度1120℃を保持しながらキャリアガスの水素ガスのみを反応容器内に供給した状態で、アニール処理を開始した。この処理は、基板上に形成されたIII族金属微粒子の集散を促進し、より好適な形状のIII族金属微粒子の形成を目的としている。この状態を3分間保持した。

#### 【0053】

3分後、アンモニアガスを反応容器内に導入して、アンモニアガス流通下でのアニール処理である第二工程を開始した。この処理は窒化されていないIII族金属微粒子を十分に窒化することを目的としている。この状態を8分間保持した。8分経過後、温度を2分かけて1120℃から1040℃に降温した。また、アンモニアの供給量を15リットル/分から12リットル/分に変更した。

#### 【0054】

（アンドープGaN層3およびSiドーピングGaN層4の形成）

この後、温度が1040℃になっていることを確認して、TMGaを反応容器内に供給し、前記第1層の上にアンドープGaN層の成長を開始した。TMGa供給量はGaN層の成長速度が $2.0 \mu\text{m}/\text{時}$ となるように調整した。アンドープGaN層の成長を1時間行なった後、SiH<sub>4</sub>のバルブを開けてSiドーピングGaN層の成長を開始した。SiH<sub>4</sub>の供給濃度はモル比で $Si/Ga = 10^{-4}$ となるように調整した。SiドーピングGaN層の成長を1時間行なった後、TMGaとSiH<sub>4</sub>のバルブを閉じて供給を停止し、SiドーピングGaN層の成長を停止した。なお、アンモニアの供給は継続した。この後、キャリアガスをすべて窒素ガスに変更し、温度を1040℃から755℃まで7分かけて下げた。この間に、GaN層5の成長で使用するTMIn、TEGaの供給量を調整した。また、SiH<sub>4</sub>の供給量を、モル比で $Si/Ga = 10^{-5}$ となるように調整した。

#### 【0055】

膜厚はアンドープGaN層およびSiドーピングGaN層それぞれ $2.0 \mu\text{m}$ で合計 $4.0 \mu\text{m}$ であった。また、SiドーピングGaN層のSiドーピング量は $1 \times 10^{19}$ 原子/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0056】

（Ga<sub>0.98</sub>In<sub>0.02</sub>N層5の形成）

7分経過後、温度が755℃で安定していることを確認した後、TEGa、TMIn、およびSiH<sub>4</sub>のバルブを開けて、反応容器内に供給を行ない、Ga<sub>0.98</sub>In<sub>0.02</sub>N層の成長を開始した。キャリアガスはすべて窒素ガスを流通させた状態にある。50分経過後、TEGa、TMInおよびSiH<sub>4</sub>のバルブを閉じて、Ga<sub>0.98</sub>In<sub>0.02</sub>N層の成長を停止した。膜厚は25nmであり、Siドーピング量は $3 \times 10^{18}$ 原子/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0057】

（発光層6の形成）

次にTEGaのバルブを開けて、アンドープGaN層からなる障壁層を成長する。その後、障壁層の厚みが75nmになった時点で、TMInのバルブを開けて、TMInを供

給し  $Ga_{0.92}In_{0.08}N$  層からなる井戸層を成長する。そして、 $Ga_{0.92}In_{0.08}N$  層の膜厚が  $25\text{ nm}$  になった時点で、 $TMI$  のバルブを閉める。以上の操作を1組の操作として、この操作を5回おこなった。これにより障壁層+井戸層+障壁層+井戸層+・・・+井戸層の順で障壁層と井戸層をそれぞれ5層積層した。5回の繰り返しおこなったあと、さらに障壁層のみを成長した。

#### 【0058】

( $Mg$  ドープ  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  層7の形成)

バルブの切り替えにより、キャリアガスを窒素ガスから水素ガスに変更した。また温度を  $755^{\circ}\text{C}$  から  $1020^{\circ}\text{C}$  まで4分かけて昇温した。この間に  $TMGa$ 、 $TMAI$  および  $CP_2Mg$  のマスフローコントローラーの調整によりそれぞれの供給量の設定を行なった。ここではガス組成でのモル比が  $Al/Ga = 0.2$  となるように設定した。 $CP_2Mg$  についてはモル比が  $Mg/Ga = 0.25\%$  となるように設定した。温度が  $1020^{\circ}\text{C}$  で一定になり安定した時点で  $TMGa$ 、 $TMAI$  および  $CP_2Mg$  のバルブを開き、 $Mg$  をドープさせた  $AlGa$   $N$  層の成長を開始した。この状態で1分間保持した後、 $TMGa$ 、 $TMAI$  および  $CP_2Mg$  のバルブを閉じて成長を停止した。膜厚は  $10\text{ nm}$  であった。また、 $Mg$  ドープ量は  $3 \times 10^{19}$  原子/ $\text{cm}^3$  であった。

#### 【0059】

( $Mg$  ドープ  $GaN$  層8の形成)

次に、 $TMGa$  と  $CP_2Mg$  のマスフローコントローラーの調整によりそれぞれの供給量の設定をおこなった。ここではガス組成において  $Mg/Ga = 0.5\%$  となるように調整した。調整後に安定化するまで2分保持した。その後  $TMGa$  と  $CP_2Mg$  のバルブを開けて、厚みが  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  の  $Mg$  を  $6 \times 10^{19}$  原子/ $\text{cm}^3$  ドープした  $GaN$  層を成長させた。

#### 【0060】

$Mg$  ドープ  $GaN$  層の成長終了後、誘導加熱式の  $RF$  コイルへの通電を停止した後、 $1020^{\circ}\text{C}$  から室温まで20分かけて降温した。降温開始からキャリアガスの組成は窒素ガス  $100\%$  とし、アンモニアの供給量は  $Mg$  ドープ  $GaN$  層成長時の  $1/100$  にまで低下させた。温度が  $300^{\circ}\text{C}$  となった時点でアンモニアの供給を停止した。この時点では反応容器内には窒素ガスのみ流通した。室温になった時点でウエハーを大気中に取り出した。ウエハー表面は全面において鏡面であった。なお、 $Mg$  ドープ  $GaN$  層は活性化のためのアニール処理をしなくても  $p$  型を示した。このようにしてサファイア基板上に窒化物半導体エピタキシャル層を作製し、ウエハー1とした。

#### 【0061】

このウエハー1において、第1層の構造を電子顕微鏡により倍率  $50000$  倍で観察した。図1はその断面顕微鏡写真であり、図2は図1を模式化した図である。その結果、この層は幅が  $30 \sim 50\text{ nm}$  に分布する柱状結晶が集合した多結晶層であることを確認した。また、その表面、すなわち、 $Mg$  ドープ  $GaN$  層との界面において、凹凸がありその最大高低差は約  $30\text{ nm}$  になっていることを確認した。

#### 【0062】

上記に記載されている手順で作成されたウエハー1を用いて、 $III$  族窒化物半導体発光素子を以下の手順により作成した。この技術分野でよく知られたリソグラフィ法により、まず、 $Mg$  ドープ  $GaN$  層表面に金からなる透光性電極を形成し、その上に順にチタン、アルミニウムおよび金を積層した電極ボデイングパッドを形成した。これが正極として機能する。次に、 $Si$  ドープ  $GaN$  層の深さまでドライエッチングを実施し、 $Si$  ドープ  $GaN$  層の一部を露出させた。そしてこの部分に順にニッケル、アルミニウム、チタンおよび金を積層させて負極を形成した。

#### 【0063】

以上のように正極および負極を形成したウエハーにおいて、基板となっているサファイアの裏面を所定の厚みになるまで研削し、さらにこの面を研磨して基板裏面を鏡面とした。このウエハーを、正極と負極が1つずつ含まれる  $350\text{ }\mu\text{m}$  四方のチップに切断した。

このチップを正極と負極が上になるようにステム上に固定し、かつ金線でリードフレームに接続した状態で発光素子とした。

【0064】

この発光素子において、正極と負極の両電極間に順方向電流をながしたところ、20 mAの電流において、順方向電圧は3.2 Vとなった。また発光波長は460 nm、発光出力は6 cdであった。また逆耐圧電圧は16 Vであった。

【0065】

(比較例)

第1層の形成における第一工程においてSiH<sub>4</sub>の供給を行なわなかったことを除いて、上記実施例と全く同様にして発光素子を作製した。

【0066】

この発光素子の第1層を実施例と同様に電子顕微鏡により観察した。図3はその断面顕微鏡写真であり、図4は図3を模式的に表わした図である。その結果、この層は幅が30～50 nmに分布する柱状結晶が集合した多結晶層であることを確認した。また、その表面、すなわち、アンドープGa<sub>0.5</sub>N層との界面において、凹凸はあるが、その最大高低差は10 nm以下と小さかった。

【0067】

この発光素子において、正極と負極の両電極間に順方向電流をながしたところ、20 mAの電流において、順方向電圧は3.2 Vとなった。また発光波長は460 nm、発光出力は6 cdであった。また逆耐圧電圧は10 Vであった。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明のIII族窒化物半導体素子は、発光ダイオードおよびレーザーダイオード等の発光素子ならびに各種電子デバイス等に利用すると非常に効率の高いデバイスを実現することが可能となり、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】実施例におけるIII族窒化物半導体発光素子の断面電子顕微鏡写真である。

【図2】図1を模式的に表わした図である。

【図3】比較例におけるIII族窒化物半導体発光素子の断面電子顕微鏡写真である。

【図4】図3を模式的に表わした図である。

【図5】実施例で作製した本発明の窒化物半導体発光素子の模式図である。

【符号の説明】

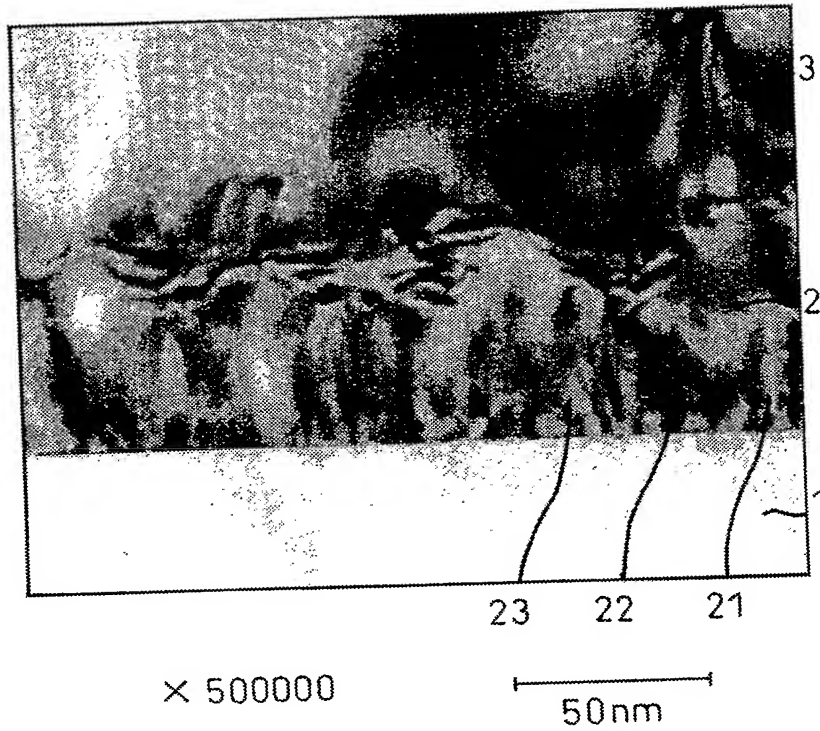
【0070】

- 1…基板
- 2…第1層
- 3…アンドープGa<sub>0.5</sub>N層
- 4…SiドープGa<sub>0.5</sub>N層
- 5…GaInN層
- 6…発光層
- 7…MgドープAlGa<sub>0.5</sub>N層
- 8…MgドープGa<sub>0.5</sub>N層
- 9…正極
- 10…負極

【書類名】図面  
【図 1】

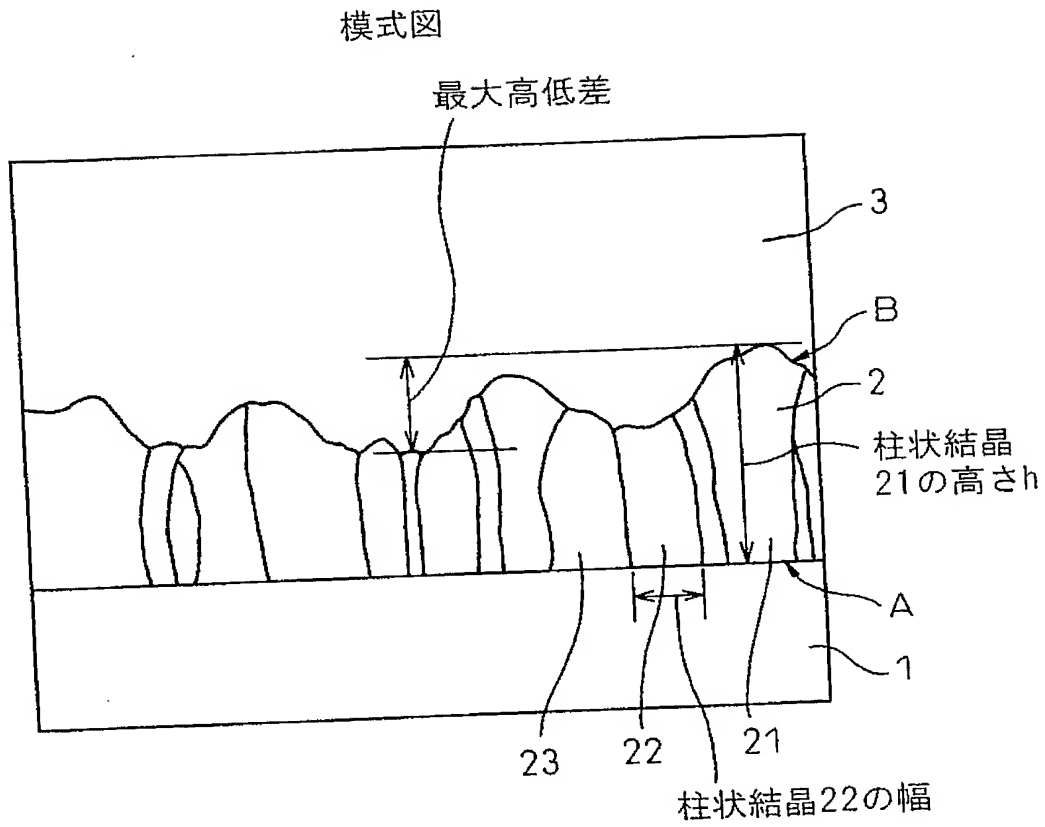
図1

電子顕微鏡写真



【図 2】

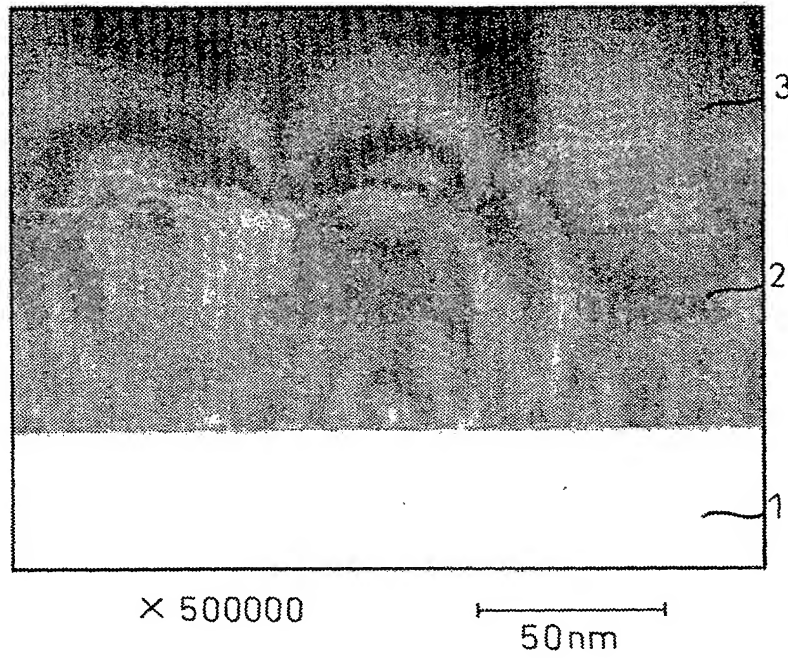
図 2



【図 3】

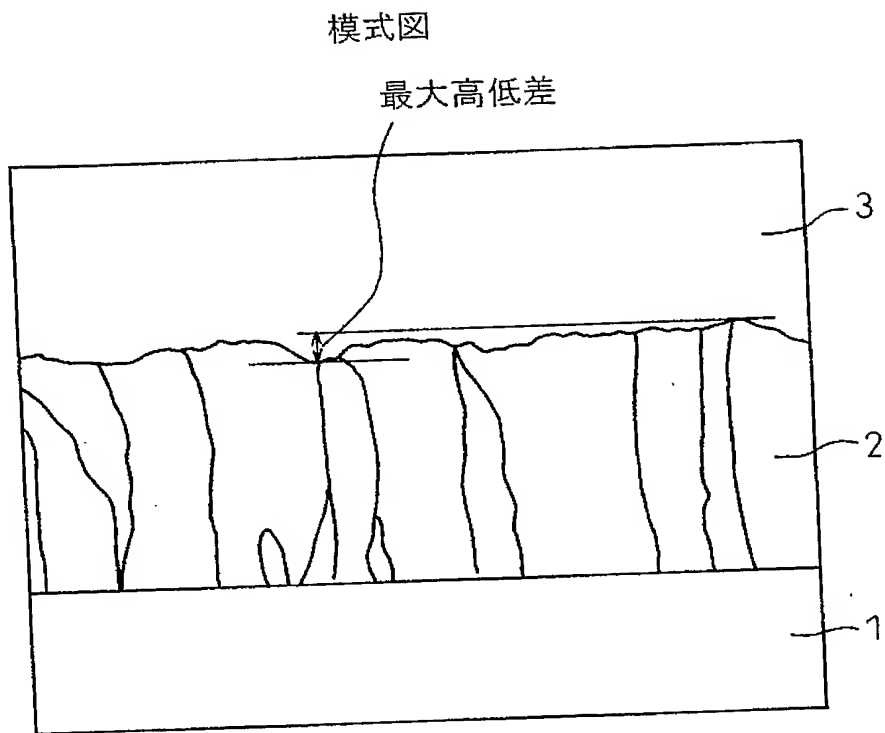
図 3

電子顕微鏡写真



【図 4】

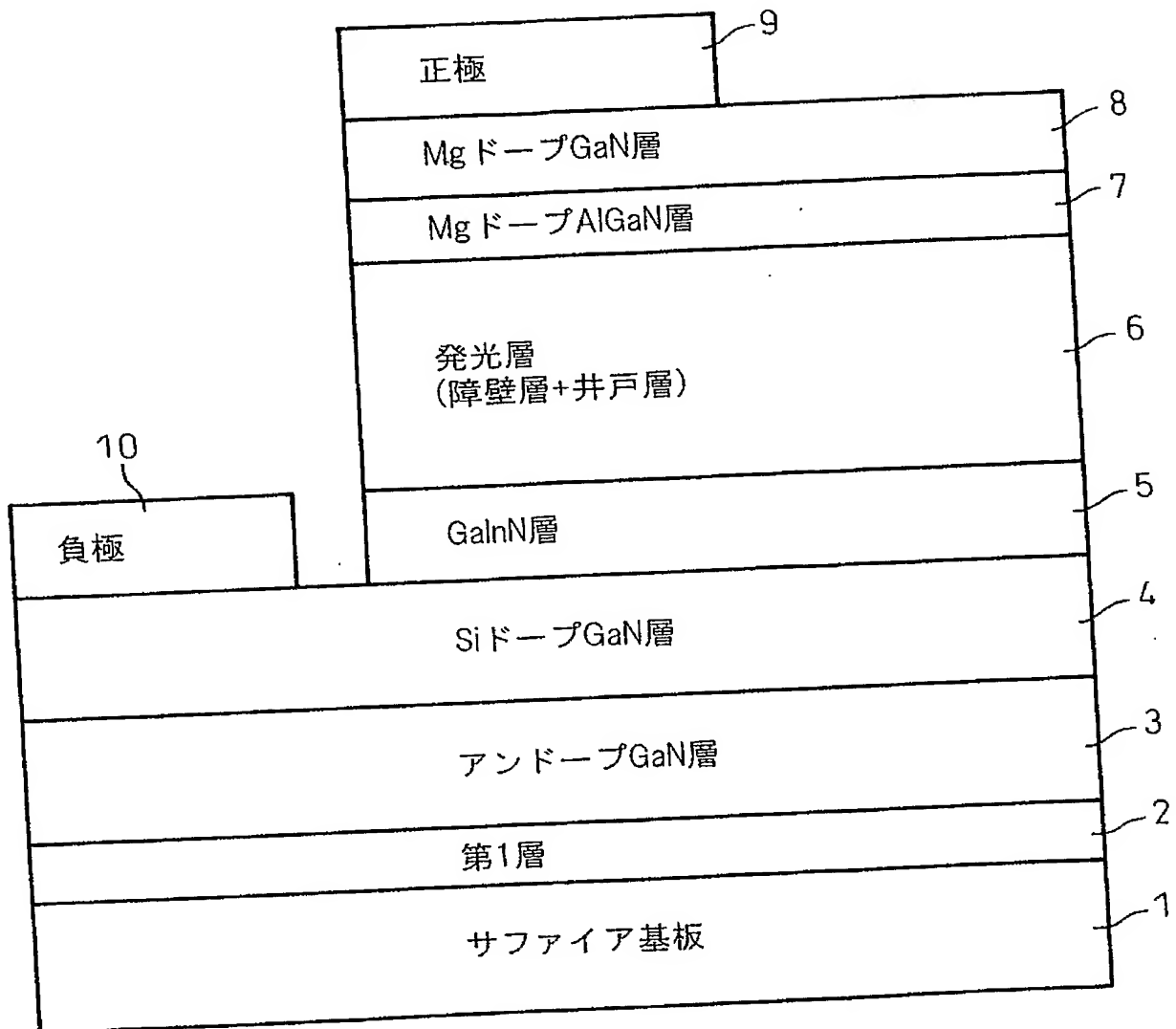
図 4





【図 5】

図 5



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 逆方向に電流が流れ出す閾値の電圧、即ち逆耐圧電圧が大きい I I I 族窒化物半導体発光素子を提供すること。

【解決手段】 基板上に I I I 族窒化物半導体単結晶の n 型層、発光層および p 型層をこの順序で有し、n 型層および p 型層に負極および正極がそれぞれ設けられた発光素子において、基板に接してシリコンドープの  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる層が存在することを特徴とする I I I 族窒化物半導体発光素子。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 3 - 4 2 5 2 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
新規登録  
東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号  
昭和電工株式会社